

ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

Publication number: JP1312873 (A)

Publication date: 1989-12-18

Inventor(s): ISHIKO MASAYASU

Applicant(s): NIPPON ELECTRIC CO

Classification:


- international: H01L33/00; H01L51/05; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/22;
H01L33/00; H01L51/05; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/22;
(IPC1-7): H01L29/28; H01L33/00

- European: H01L33/42; H01L51/50E

Application number: JP19880142986 19880609

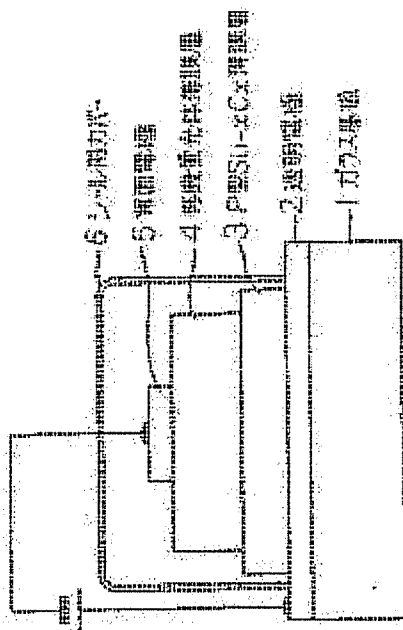
Priority number(s): JP19880142986 19880609

Also published as:

 JP2636341 (B2)

Abstract of JP 1312873 (A)

PURPOSE: To obtain an element possessing stable light emitting characteristics by providing structure laminated by an organic luminescent material thin film layer and an inorganic semiconductor thin film layer which exhibits hole conductivities between a pair of electrodes in which either one is transparent. **CONSTITUTION:** An Si1- X C X ($0 \leq X \leq 1$) thin film layer 3 is formed by preparing a glass substrate 1 on which an indium-tin oxide transparent electrode 2 is formed and an organic luminescent thin film layer 4 is formed on the surface of the above layer 3. Finally, a silver-magnesium alloy is formed as a back electrode 5 and the surface of its electrode is covered by a sealing cover 6.; Bright and green luminescence is obtained by impressing a dc voltage at about 10 volts to the above electrodes in such a way that the side of the transparent electrode 2 is charged positive and the side of the back electrode 5 is charged negative. Thus, brightness does not deteriorate very much and the change of characteristics due to ambient temperature decreases.



Family list

1 application(s) for: **JP1312873**

1 ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

Inventor: ISHIKO MASAYASU

Applicant: NIPPON ELECTRIC CO

EC: H01L33/42; H01L51/50E

IPC: *H01L33/00; H01L51/05; H01L51/50; (+9)*

Publication info: **JP1312873 (A)** — 1989-12-18

JP2636341 (B2) — 1997-07-30

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平1-312873

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月18日

H 01 L 33/00
29/28

A-7733-5F
6412-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 有機薄膜EL素子

⑮ 特 願 昭63-142986

⑯ 出 願 昭63(1988)6月9日

⑰ 発 明 者 石 子 雅 康 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑱ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

1. 発明の名称

有機薄膜EL素子

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が透明である一対の電極間に、有機蛍光体薄膜層と正孔伝導性を示す無機半導体薄膜層との積層構造を有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は平面光源やディスプレイに用いる有機薄膜EL(電界発光)素子に関するものである。

(従来の技術)

有機物質を原料としたEL素子は、安価な大面積フルカラー表示素子を実現するものとして研究されてきた。しかし、従来の有機物質を原料としたEL素子はZnS:Mn系の無機薄膜EL素子に比べて輝度が低く、特性劣化も激しかったため実用に至らなかった。ところが、最近有機薄膜を2層構造にした有機薄膜EL素子が報告され、こ

の素子に強い関心が集められている(参考文献アプライド・フィジックス・レターズ、51巻、913ページ、1987年)。この文献によれば、蛍光性金属キレート錯体を有機蛍光体薄膜層に、アミン系材料を正孔伝導層に用いて、明るい緑色発光の素子が得られ、6~7Vの直流電圧印加で数100cd/m²の輝度を有し、最大発光効率は1.5lm/Wと、実用レベルに近い性能をもっていることが報告されている。

上記有機薄膜EL素子の構造は第3図に示すように、ガラス基板21に形成した透明電極22と、背面電極25との間に、アミン系など正孔伝導性を示す低分子有機半導体材料からなる正孔注入層23と、電子伝導性を示しかつ強い蛍光を発する金属キレート錯体からなる有機蛍光体薄膜層24をそれぞれ500Å前後積層した構造である。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、前記有機薄膜EL素子は、前述したように初期特性としては優れている。しかし発光特性の非常に速い劣化が問題である。例えば乾燥

アルゴン中で $5 \text{ nA}/\text{cm}^2$ の一定電流で駆動したところ、初期 $50 \text{ cd}/\text{m}^2$ であった輝度が100時間後15～20 $\text{ cd}/\text{m}^2$ に低下した。この間、印加電圧は5.5 Vより14 Vに上昇している。また、素子製造過程に注意を払い、さらにシールを十分に施しても、この特性劣化速度を低くすることは困難であった。Eし素子として実用化のためには、例えば一定電圧印加のもとで輝度半減時間が1000時間以上であることが必要である。

本発明の目的は上記課題を解決した有機薄膜Eし素子を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明の有機薄膜Eし素子においては、少なくとも一方が透明である一対の電極間に、有機蛍光体薄膜層と正孔伝導性を示す無機半導体薄膜層との積層構造を有するものである。

〔作用〕

第3図に示す従来の二層型有機薄膜Eし素子を十分にシールし、その素子を乾燥アルゴン中でエ

ージング試験をしたところ、先に述べたように輝度低下、発光電圧の上昇という劣化が数10時間以上で生じた。この劣化原因を調査した結果、主に正孔注入層からの正孔注入効率が低下しているためと判断された。

正孔注入効率の低下は、①素子駆動時に発生する $0.2 \text{ W}/\text{cm}^2$ 前後のジュール熱で、一般に耐熱性が劣る正孔注入層材の変質と、②通電自体による正孔注入層の高抵抗化により生じている。

実用レベルの発光輝度を得るためには $10 \text{ nA}/\text{cm}^2$ 程度の電流が必須であるが、有機正孔注入層材料を使用するかぎり、従来型有機薄膜Eし素子の劣化防止は困難であった。

そこで、従来の前記有機正孔注入層材料に比べ格段に安定性が優れているとともに、高い正孔濃度・移動度を有している正孔伝導型無機半導体材料に注目した。

本発明は、従来の有機正孔注入層材料の代りに、正孔伝導性の無機半導体を正孔注入層として使用した結果、安定な発光特性を有する素子が得られ

たことに因っている。正孔伝導性の無機半導体薄膜として $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) が実用的に優れていた。非晶質あるいは微結晶の $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜は大面積成膜も容易であり、ドーピングにより正孔伝導性を付与することも簡単である。また通電や温度による電気的特性変化も少なく、電極材料との電気化学的反応もない。更に透光性も優れている。 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 以外に CuI 、 CuS や GaAs 、 ZnTe 等Ⅲ-V、Ⅱ-VI族化合物を始めとして、各種P型(正孔伝導性)半導体薄膜を使用することができる。

本発明の構造により、P型無機半導体薄膜より安定に有機蛍光体薄膜層へ正孔が注入されるようになった。したがって、低電圧駆動である有機薄膜Eし素子の特徴を生かしたまま、従来より大幅に信頼性を高めた素子を提供できる。

〔実施例〕

以下実施例に従って本発明の有機薄膜Eし素子を詳細に説明する。

第1図において、まず、適当な形にパターンニ

グされた約2000ÅのITO(酸化インジウム・スズ)透明電極2が形成されているガラス基板1を用意した。このガラス基板1をクリーンルーム内で、アセトンおよび純水で充分洗浄しておく。次にECRプラズマCVD法で $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜層3を形成した。この薄膜層3は電気伝導率が $10^{-1}10^1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度のP型半導体薄膜である。膜厚は100～1000Åでありほとんど透明であった。次にその表面に有機蛍光体薄膜層4を50～1000Å形成した。ここに使用した材料は蛍光性金属キノリン・キレート錯体である。その化学式を第2図に示す。

最後に、背面電極5として銀・マグネシウム合金を電子ビーム蒸着で約2000Å形成し、表面をシール用カバー6で覆って素子を完成した。

この素子に透明電極(ITO)2側を正、銀・マグネシウムによる背面電極5側を負として約10 Vの直流電圧を印加することにより、約500 $\text{ cd}/\text{m}^2$ の明るい緑色発光を得ることができた。また定電圧印加の状態でも100時間エージングをおこなっ

たところ、輝度低下は10%程度であり、格段に安定性が向上した。

また、周囲温度が70℃であっても劣化は非常に少なかった。

尚、発光層を形成する材料は強い蛍光を示す有機化合物を使用することができる。例えば実施例に示したアルミニウムのキノリンキレート錯体を始め、銅、亜鉛、カドニウム、マグネシウム等のキノリン錯体や金属フタロシアニン錯体等や、アントラセン、ナフタセン、テトラセン等縮合多環化合物全般とその誘導体が使用できる。本発明は使用される有機蛍光体材料を限定するものでない。

また、無機正孔注入層材は $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ に限定するものでなく、他に CuI 、 CuS 、あるいはP型IV族、Ⅲ-V族あるいはⅡ-VI族半導体薄膜による正孔伝導性を示す無機半導体による薄膜層を使用できる。

電極は銀・マグネシウム合金の他、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、スズ、金、銀等が使用できた。ただし、金電極の場合にはEし発

光が弱くなった。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の有機薄膜Eし素子によれば次のような効果がある。すなわち、

- 1) 従来の有機薄膜Eし素子に比べ、輝度低下がほとんどなくなった。
- 2) 従来の有機薄膜Eし素子に比べ、周囲温度による特性変化が少なくなった。
- 3) 駆動電圧がより低くすることができた。これは、低電圧で有効に正孔を注入できるようになったためである。例えばDC6Vでも実用レベルの輝度が得られた。

このように本発明により有機薄膜Eし素子を実用レベルまで引き上げることができ、その工業的価値は大きい。

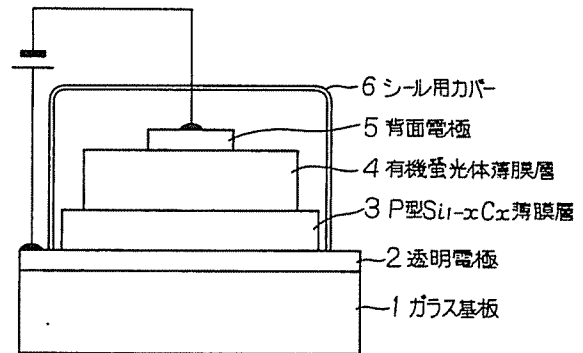
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に係る有機薄膜Eし素子の断面構造を示す図、第2図は本発明に用いた蛍光性金属キノリンキレート錯体の化学式を示す図、第3図は従来の有機薄膜Eし素子の断面構造

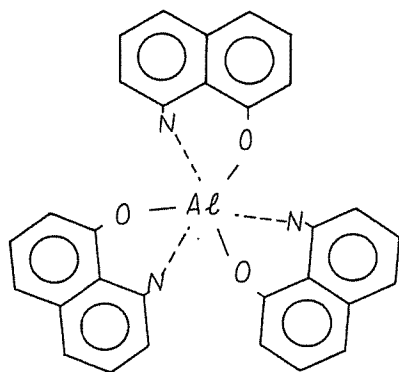
を示す図である。

- 1…ガラス基板 2…透明電極
3…P型 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜層
(正孔伝導性を示す無機の半導体薄膜層)
4…有機蛍光体薄膜層 5…背面電極

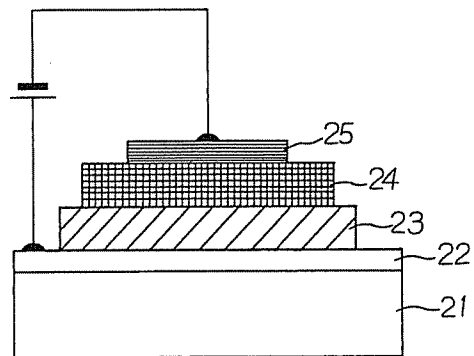
特許出願人 日本電気株式会社
代理人 弁理士 内原 晋



第1図



第2図



第3図